

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 093 204
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82200510.4

51 Int. Cl.³: C 05 D 9/02

22 Anmeldetag: 29.04.82

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.11.83 Patentblatt 83/45

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: NORDDEUTSCHE AFFINERIE AG
Alsterterrasse 2
D-2000 Hamburg 36(DE)

72 Erfinder: Ploss, Hartmut, Dr.
Sierichstrasse 88
D-2000 Hamburg 60(DE)

72 Erfinder: Ingwersen, Walter
Finkenweg 28
D-3043 Schneverdingen(DE)

74 Vertreter: Fischer, Ernst, Dr.
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

54 Verfahren zum Granulieren von Eisen-(II)-sulfat enthaltenden Düngergemischen.

57 Das Granulieren von Düngergemischen, die Eisen-(II)-sulfat und düngewirksame Substanzen enthalten, erfolgt üblicherweise unter Zugabe von Granulierfeuchtigkeit. Entsprechend der Erfindung ist vorgesehen, den Granulierungsvorgang mit einer Mischung durchzuführen, die Eisen-(II)-sulfat mit im Mittel 1 bis 4 Mol Kristallwasser sowie zusätzlich eine hydrophile, die Aufnahme der Granulierfeuchtigkeit durch das Eisen-(II)-sulfat verzögernde Substanz enthält.

Besonders geeignete hydrophile Substanzen sind Salze der Ligninsulfonsäure, Tenside, Saccharide, Stärken, Dextrine, Kieselsäuren und/oder Kieselgur, die zweckmäßigerweise in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-% eingesetzt werden.

EP 0 093 204 A1

Prov. Nr. 8615 NA

Verfahren zum Granulieren von Eisen-(II)-sulfat
enthaltenden Düngergemischen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Granulieren von Düngergemischen, die Eisen-(II)-sulfat und düngewirksame Substanzen enthalten, unter Zugabe von Granulierfeuchtigkeit.

5

Eisen-(II)-sulfat, das als eines der ältesten Herbizide bekannt ist, findet speziell als Moosbekämpfungsmittel eine breite Anwendung, häufig in Kombination mit Herbiziden und Düngemitteln.

10

So ist es beispielsweise aus der DE-OS 21 50 910 bekannt, Mischungen aus Eisen-(II)-sulfat, Kalziumcarbonat, Ammonnitrat und ggf. Ammonsulfat z.B. in einer rotierenden Trommel oder in einem Rohrgranulator zu granulieren. Die
15 Granuliertemperatur sollte dabei etwa 60 - 85 °C betragen.

Bei dem Verfahren gemäß DE-OS 19 31 289 werden ein oder mehrere anorganische Eisensalze mit einem Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat unter Bildung eines Mikronährstoffdünges
20 mittels vermischt und ggf. granuliert.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß es - zumindest im großtechnischen Maßstab - nicht gelang, Eisen-(II)-sulfat - das handelsüblich 7 Mol Kristallwasser enthält - zusammen
25 mit Düngersalzen, wie z.B. Ammonsulfat, zu granulieren. Die beim Granulieren notwendige Zuführung von Wasser führt infolge der sehr hohen Hydroskopität zum Zerfließen des Eisen-(II)-sulfates, was eine Granulatbildung verhindert.

In Verbindung mit Ammonsulfat, das wegen der schnellen Düngieranfangswirkung besonders vorteilhaft wirkt, entsteht das Ferroammonsulfat, das sogenannte Mohrsche Salz, das die Herbizid- und Düngewirkung vermindert.

5

Setzt man beim Granulierprozeß als Ausgangsprodukt das pulverförmige und nicht hygroskopische Eisen-(II)-sulfat-monohydrat ein, so wird das beim Granulieren zugefügte Wasser als Kristallwasser gebunden und es entsteht das
10 Heptahydrat, das zu den oben erwähnten Schwierigkeiten führt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Granulieren von Eisen-(II)-sulfat enthaltenden Düngegemischen
15 bereitzustellen, das die bekannten, insbesondere vorge-
nannten Nachteile nicht aufweist, einfach in der Durchfüh-
rung ist und auch unter Berücksichtigung wirtschaftlicher
Gesichtspunkte zu guten Ergebnissen führt.

20 Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs
genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestal-
tet wird, daß man den Granuliertvorgang mit einer Mischung
durchführt, die Eisen-(II)-sulfat mit im Mittel 1 bis 4
Mol Kristallwasser sowie zusätzlich eine hydrophile, die
25 Aufnahme der Granulierfeuchtigkeit durch das Eisen-(II)-
sulfat verzögernde Substanz enthält.

Durch die Erfindung wird bewirkt, daß die Aufnahme des zum
Granulieren benötigten Wassers als Kristallwasser durch die
30 Zugabe bestimmter hydrophiler, wasseranziehender Substan-
zen so verzögert wird, daß der Granulierprozeß abgeschlos-
sen ist, bevor das Wasser endgültig als Kristallwasser
gebunden wird. Das so hergestellte Graunulat ist feuchtig-
keitsunempfindlich und die Herbizid- wie auch die Dünger-
wirkung bleibt voll erhalten. Als hydrophile, wasseranzie-

hende Substanzen können alle chemischen Produkte verwendet werden, deren Wasseraufnahmegeschwindigkeit höher liegt als die Hydratwasseraufnahme des Eisen-(II)-sulfats mit 1 bis 4 Mol Kristallwasser und die selber kein Hydrat bilden. Besonders geeignete hydrophile Substanzen sind insbesondere Salze der Ligninsulfonsäure, wie beispielsweise Calcium-, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz, Tenside vom Typ des Natriumoctan-1-sulfonat, Natriumoctylsulfat, Natriumdodecylbenzolsulfat, Natriumlauryläthersulfat sowie oxäthyliertes Glycerinmonostearat oder Fettalkoholpolyglykoläther. Fernerhin sind geeignet Saccharide, Stärken und Dextrine sowie Kieselsäuren und Kieselgur. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, den Granuliertvorgang mit einer Mischung durchzuführen, die die hydrophile Substanz in einer Menge von 0,5 bis 10,0 Gew.-% enthält.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung liegt darin, die herbizid wirkende Komponente Eisen-(II)-sulfat mit im Mittel 1 bis 4 Mol Kristallwasser mit einem Anteil von 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-%, in der zu granulierenden Mischung einzusetzen.

Besonders vorteilhaft ist es, die Feuchtigkeitszugabe beim Granulierprozeß derart zu bemessen, daß sie zur Bildung eines Eisen-(II)-sulfates mit im Mittel maximal 5 Mol Kristallwasser führt.

Die optimale Ausführungsform der Erfindung besteht darin, den Granuliertvorgang mit im Mittel ca. 1 Mol Kristallwasser enthaltendem Eisen-(II)-sulfat durchzuführen und die Feuchtigkeitszugabe derart zu bemessen, daß sie zur Bildung eines Eisen-(II)-sulfates mit im Mittel ca. 2,5 Mol Kristallwasser führt.

Als düngewirksame Substanzen können der zu granulierenden Mischung zweckmäßigerweise Ammonsulfat, feste Stickstoff-, Phosphor- und Kalidünger, Mikronährstoffdünger, Depotdünger

und natürliche Dünger zugegeben werden. Die düngewirksamen Substanzen werden dabei in Mengen zugesetzt, die der Nährstoffaufnahme der jeweiligen Kulturpflanzen entsprechen.

- 5 Die Erfindung wird durch das folgende Beispiel beispielsweise und näher erläutert.

Beispiel

- 10 27,6 Gew.-Teile Ammonsulfat, 5 Gew.-Teile Harnstoff und
55,6 Gew.-Teile Eisen-(II)-sulfatmonohydrat wurden mit
3 Gew.-Teilen Calcium-Ligninsulfonat (Zellpech) vermischt
und in einem Granulator unter Zuführung von 8,8 Gew.-Teilen
Wasser bei Umgebungstemperatur granuliert. Es entstand ein
15 Granulat mit einer mittleren Teilchengröße von 1 bis 3 mm.
Das Produkt bedurfte keiner Nachtrocknung, sondern konnte
unverzüglich abgepackt werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Granulieren von Düngergemischen, die Eisen-(II)-sulfat und düngewirksame Substanzen enthalten, unter Zugabe von Granulierfeuchtigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß man den Granuliertvorgang mit einer Mischung durchführt, die Eisen-(II)-sulfat mit im Mittel 1 bis 4 Mol Kristallwasser sowie zusätzlich eine hydrophile, die Aufnahme der Granulierfeuchtigkeit durch das Eisen-(II)-sulfat verzögernde Substanz enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Granuliertvorgang mit einer Mischung durchführt, die als hydrophile Substanz Salz einer Ligninsulfonsäure, Tenside, Saccharide, Stärken, Dextrine, Kieselsäuren und/oder Kieselgur enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Granuliertvorgang mit einer Mischung durchführt, die die hydrophile Substanz in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-% enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zu granulierende Mischung Eisen-(II)-sulfat in Mengen von 10 bis 80, vorzugsweise 40 bis 60, Gew.-% enthält.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Feuchtigkeitszugabe derart bemißt, daß sie zur Bildung eines Eisen-(II)-sulfats mit im Mittel maximal 5 Mol Kristallwasser führt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den Granuliertvorgang

mit einer Eisen-(II)-sulfat mit im Mittel ca. 1 Mol
Kristallwasser enthaltenden Mischung durchführt und die
Feuchtigkeitszugabe derart bemißt, daß sie zur Bildung
eines Eisen-(II)-sulfats mit im Mittel ca. 2,5 Mol
5 Kristallwasser führt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis
6, dadurch gekennzeichnet, daß man der zu granulierenden
Mischung als düngewirksame Substanzen Ammonsulfat, feste
10 Stickstoff-, Phosphor- und Kalidünger, Mikronährstoff-
dünger, Depotdünger und/oder natürliche Dünger zugibt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0093204

Nummer der Anmeldung

EP 82 20 0510

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
X	DE-C- 901 058 (CHWALA & SATTLER) * Seite 2, Beispiele 2-4; Anspruch *	1-4,7	C 05 D 9/02
Y	NL-A- 279 606 (NORDDEUTSCHE AFFINERIE) * Seite 4, Zeilen 3-19; Seite 6, Ansprüche 1,2 *	1,2	
Y	NL-A- 271 782 (NORDDEUTSCHE AFFINERIE) * Seiten 6,7, Beispiele 1,4; Seiten 7,8, Ansprüche 1-3; Seite 3, Zeilen 7-14 *	1,2,7	
Y	US-A-3 567 460 (P.E. McCOY) * Spalte 1, Zeilen 58-64; Spalte 2, Zeilen 1-19; Spalte 3, Zeilen 64-72; Spalte 6, Ansprüche 1,5 *	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³) C 05 D 9/02
A	FR-A-2 030 447 (NORDDEUTSCHE AFFINERIE)		
A	US-A-3 436 204 (E.V. WHITE)		
A	US-A-3 491 086 (M.S. HARVEY)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-12-1982	Prüfer STEELANDT B.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0093204

Nummer der Anmeldung

EP 82 20 0510

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			Seite 2
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
A	US-A-2 806 773 (G.R. POLE) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-12-1982	Prüfer STEELANDT B.
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</div> <div>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</div> <div>A : technologischer Hintergrund</div> <div>O : mchtschriftliche Offenbarung</div> <div>P : Zwischenliteratur</div> <div>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</div> <div>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</div> <div>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</div> <div>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			